

PCT/JP 00/02891

日 本 国 特 許 庁

02.05.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 JUN 2000

JP00/02891

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月16日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第261950号

出 願 人

Applicant (s):

工業技術院長
財団法人 化学技術戦略推進機構

E4

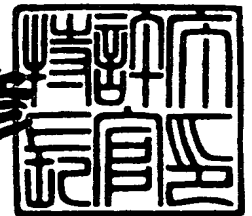
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3042470

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3847

【提出日】 平成11年 9月16日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C08F 4/64
C08F 10/00
C08F297/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 工業技術院物質工学工業技術
研究所内

【氏名】 曾我 和雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 東京工業大学資
源化学研究所内

【氏名】 塩野 毅

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 工業技術院物質工学工業技術
研究所内

【氏名】 浅井 道彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 工業技術院物質工学工業技術
研究所内

【氏名】 鈴木 靖三

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 工業技術院物質工学工業技術
研究所内

【氏名】 宮沢 哲

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 工業技術院物質工学工業技術

研究所内

【氏名】 土原 健治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区水道二丁目3番15-504号

【氏名】 村田 昌英

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川四丁目6-202号

【氏名】 尾崎 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市竹園二丁目6番2-203号

【氏名】 川辺 正直

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市松代五丁目2-2号

【氏名】 加瀬 俊男

【発明者】

【住所又は居所】 石川県金沢市小立野2-2-7

【氏名】 ジン ジジュ

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市天久保2-6-14 桜井ハイツ203

【氏名】 萩原 英昭

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市二の宮四丁目6番3-507号

【氏名】 福井 祥文

【特許出願人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【特許出願人】

【識別番号】 597071652

【氏名又は名称】 財団法人 化学技術戦略推進機構

【指定代理人】

【識別番号】 220000390

【氏名又は名称】 工業技術院 物質工学工業技術研究所長 久保田 正明

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長の指定代理人

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【代理関係の特記事項】 特許出願人 財団法人 化学技術戦略推進機構の
代理人

【復代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長の復代理人

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【代理関係の特記事項】 特許出願人 財団法人 化学技術戦略推進機構
の代理人

【選任した復代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長の復代理人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 13,860円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 6 6 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系リビング重合体の製法

【特許請求の範囲】

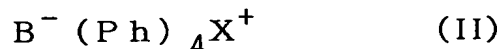
【請求項 1】 (A) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有する
ジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Ph は前記と同じ、 X^+ は陽イオン基) で表わされるボレート化合物および

(D) チタン含有化合物

からなる触媒を用いて重合温度 $-20 \sim -100^\circ\text{C}$ で炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーを重合させることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

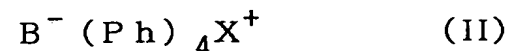
【請求項 2】 (A) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有する
ジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Ph は前記と同じ、 X^+ は陽イオン基) で表わされるボレート化合物、

(C) 一般式 (III) :



(式中、R は炭素数 4 ~ 20 の炭化水素基、Y はハロゲン原子、アルコキシ基、

トリアルキルシロキシ基、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基またはトリアルキルシリル基、 n は0、1または2）で表わされるアルミニウム化合物および

(D) チタン含有化合物

からなる触媒を用いて重合温度 $-20 \sim -100^{\circ}\text{C}$ で炭素数2～20のオレフィン系モノマーを重合させることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法。

【請求項3】 (D) チタン含有化合物が、1個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物である請求項1または2記載の製法。

【請求項4】 (A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物および(D) チタン含有化合物のうちの少なくとも一方がアルキル基を含有する請求項1、2または3記載の製法。

【請求項5】 重合温度が $-30 \sim -80^{\circ}\text{C}$ である請求項1、2、3または4記載の製法。

【請求項6】 重合温度が $-40 \sim -60^{\circ}\text{C}$ である請求項1、2、3または4記載の製法。

【請求項7】 一般式(I)または(II)中のPh基が、1～5個のフッ素原子で置換されている基である請求項1、2、3、4、5または6記載の製法。

【請求項8】 一般式(I)または(II)中のPh基が、5個のフッ素原子で置換されている基である請求項1、2、3、4、5または6記載の製法。

【請求項9】 一般式(III)中の n が0である請求項2、3、4、5、6、7または8記載の製法。

【請求項10】 一般式(III)中の n が0であり、Rが炭素数4～8のアルキル基である請求項2、3、4、5、6、7または8記載の製法。

【請求項11】 オレフィン系モノマーが炭素数2～20の α -オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法。

【請求項12】 オレフィン系モノマーが炭素数2～10の α -オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法。

【請求項13】 オレフィン系モノマーが炭素数3～6の α -オレフィンである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法。

【請求項 14】 重合体が析出しない範囲で重合を行なう請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 または 13 記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系リビング重合体の製法に関する。さらに詳しくは、分子量分布のせまい（ただし、リビング重合体が混合物の場合があるので、トータルの分子量分布が広がる場合がある）末端官能化ポリマーやブロックコポリマーに変換し得るオレフィン系リビング重合体の製法に関する。

【0002】

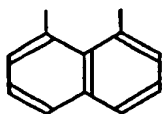
【従来の技術】

オレフィンのリビング重合に関し、 $V(acac)_3/R_2AlX$ 触媒（ $acac$ はアセチルアセトナト、 R はエチル基、イソブチル基、 X は Cl 、 Br を示す）を用い、分子量分布（ M_w/M_n ）が $1.05 \sim 1.4$ のシンジオタクチックポリプロピレン（PP）（ $[r] \sim 0.8$ ）を製造した例（Macromolecules, 12 814 (1979)）、 $Me_2Si(2-SiMe_3-4-tBu-C_5H_2)_2Sm(THF)_2$ 触媒（ Me はメチル基、 tBu は t -ブチル基、THF はテトラヒドロフラン）を助触媒なしで用い、エチレンや 1-ヘキセンのリビング重合体を製造した例（触媒, 37 205 (1995)）、 $[(2,6-iPr_2C_6H_3)N(CH_2)_3N(2,6-iPr_2C_6H_3)]TiMe_2/B(C_6F_5)_3$ 触媒（ iPr は i -プロピル基、 Me はメチル基）を用い、室温で M_w/M_n が 1.1 以下の炭素数 6~10 の α -オレフィンのリビング重合体を製造した例（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ（J. Am. Chem. Soc.）, 118 10008 (1996)）、 Ni の嵩高いアリール基含有ジイミン錯体

【0003】

【化 1】

$([\text{ArN}=\text{C}-\text{C}=\text{NAr}] \text{NiBr}_2) / \text{メチルアルミノキサン触媒}$



(Ar は 2,6-ジイソプロピルフェニル基)

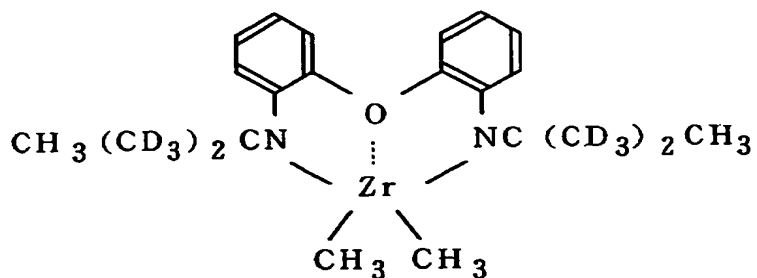
【0004】

を用い、0℃以下で低濃度の炭素数 3～18 の α -オレフィンをリビング重合させた例 (ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ, 118 11664 (1996))、Zr の 3 配位型ジアミド錯体 ($[\text{NON}] \text{ZrMe}_2$ 錯体) / $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 触媒を用い、0℃で Mw/Mn が 1.1 以下のアタクチックな 1-ヘキセンのリビング重合体を製造した例 (ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ, 119 3830 (1997))、

$[\text{NON}] \text{ZrMe}_2$ 錯体:

【0005】

【化 2】

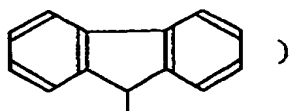


【0006】

$[\text{tBuNSiMe}_2\text{Flu}] \text{TiMe}_2 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 触媒 (tBu は t-ブチル基、Me はメチル基、Flu は

【0007】

【化 3】



【0008】

を用い、低温で $[r] = 0.65$ 程度のシンジオリッチなプロピレンリビング重合体を製造した例（ポリマー・プレプリント・ジャパン（*polym・Prepr.*, Japan.,）46 1601（1997））などが報告されている（たとえば高分子、47巻、2月号、74～77頁（1998年）参照）。

【0009】

また、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムのビス（シクロペンタジエニル）誘導体などのメタロセン成分（第1成分）とプロトン供与性カチオンおよび混和性非配位性アニオンを有する第2成分との反応生成物である触媒に、 $-5 \sim +10^\circ\text{C}$ で第1のオレフィン成分を接触させて第1のリビングポリマーを製造し、ついで第2のモノマーを逐次添加して第1のポリマーと共重合させて分子量分布 $1.4 \sim 1.8$ のマルチブロックコポリマーを製造した例が報告されている（特表平5-503546号公報）。

【0010】

さらに、シクロペンタジエニルIVB族金属／アルモキサンまたは相溶性の非配位アニオンの反応生成物である触媒を用い、 $-5 \sim +10^\circ\text{C}$ で1種以上のオレフィン性モノマーを重合させ、分子量分布 $1.35 \sim 4.1$ のブロックコポリマーまたはテーパー状コポリマーを製造した例が報告されており、前記シクロペンタジエニルIVB族金属を形成する金属の例として、Ti、Zr、Hfなどが記載されている（特表平9-500150号公報）。

【0011】

他方、プロピレン、1-ヘキセンのリビング重合が -50°C で $[\text{tBuNSiMe}_2\text{Flu}]\text{TiMe}_2$ を触媒としておこなうことが報告されている（マクロモレキュルス、31 3184（1998））。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、たとえば前記 $[(2, 6-iPr_2C_6H_3)N(CH_2)_3N(2, 6-iPr_2C_6H_3)]TiMe_2/B(C_6F_5)_3$ 触媒や前記 Ni の嵩高いアリール基含有ジイミン錯体／メチルアルミノキサン触媒を用いる場合にはともに、触媒が複雑で製造しにくく、規則性が低いという問題がある。また、前記 $[tBuNSiMe_2Flu]TiMe_2/B(C_6F_5)_3$ 触媒を用い、低温でシンジオリッチなリビング重合体を製造する場合も、立体規則性が低いシンジオリッチなポリマーしかできず、高シンジオや高アイソといった立体規則性の高いポリマー、あるいはアイソリッチなポリマーやアタクチックなポリマーを得ることができない。また、末端官能化した例がない。

【0013】

また、メタロセン成分／プロトン供与性カチオンおよび混和性非配位性アニオンを有する第2成分の反応生成物である触媒を使用する場合、およびシクロペンタジエニルIVB族金属／アルモキサンまたは相溶性の非配位アニオンの反応生成物である触媒を用いる場合、いずれも分子量分布を必ずしもせまくすることができなかつたり、また、必ずしも高度なリビング重合体を得ることができず、末端官能化ポリマー、ブロックコポリマーなどを用いる分野においては、末端官能化率やブロック化率の高いポリマーが得られるという点から、さらに分子量分布のせまい重合体または高度なリビング重合体が望まれている。

【0014】

さらに、 $[tBuNSiMe_2Flu]TiMe_2$ 触媒を用いて $-50^{\circ}C$ でリビング重合する場合、ポリマーの収量や分子量の点で充分でない。

【0015】

本発明者らは、前記従来技術の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するハフニウムまたはジルコニウム含有化合物、置換されていてもよいフェニル基を有するボラン化合物またはボレート化合物および場合により特定のアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いて、低温でオレフィン系モノマーを重合させた場合、分子量分布が1.3以下のオレフィン系リビング重合体を製造し得ることを見出し、すでに出願し

ている（特願平 11-128732 号）。

【0016】

しかしながら、前記 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物を用いる場合、重合温度を必ずしも高くすることができないという問題がある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物を用いる場合、重合温度を必ずしも高くすることができないという問題を改善するためになされたものであり、

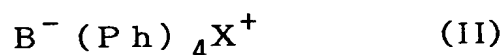
(A) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物または

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Ph は前記と同じ、 X^+ は陽イオン基) で表わされるボレート化合物および

(D) チタン含有化合物

からなる触媒を用いて重合温度 $-20 \sim -100^\circ\text{C}$ で炭素数 2~20 のオレフィン系モノマーを重合させることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法（請求項 1）、

(A) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、

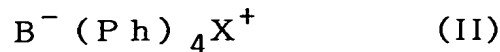
(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物ま

たは

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Ph は前記と同じ、 X^+ は陽イオン基) で表わされるボレート化合物、

(C) 一般式 (III) :



(式中、R は炭素数 4 ~ 20 の炭化水素基、Y はハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ (トリアルキルシリル) アミノ基またはトリアルキルシリル基、n は 0、1 または 2) で表わされるアルミニウム化合物および

(D) チタン含有化合物

からなる触媒を用いて重合温度 $-20 \sim -100^\circ\text{C}$ で炭素数 2 ~ 20 のオレフィン系モノマーを重合させることを特徴とするオレフィン系リビング重合体の製法 (請求項 2)、

(D) チタン含有化合物が、1 個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物である請求項 1 または 2 記載の製法 (請求項 3)、

(A) 1 個または 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物および (D) チタン含有化合物のうちの少なくとも一方がアルキル基を含有する請求項 1、2 または 3 記載の製法 (請求項 4)、

重合温度が $-30 \sim -80^\circ\text{C}$ である請求項 1、2、3 または 4 記載の製法 (請求項 5)、

重合温度が $-40 \sim -60^\circ\text{C}$ である請求項 1、2、3 または 4 記載の製法 (請求項 6)、

一般式 (I) または (II) 中の Ph 基が、1 ~ 5 個のフッ素原子で置換されている基である請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の製法 (請求項 7)、

一般式 (I) または (II) 中の Ph 基が、5 個のフッ素原子で置換されている基である請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の製法 (請求項 8)、

一般式 (III) 中の n が 0 である請求項 2、3、4、5、6、7 または 8 記載の製法 (請求項 9)、

一般式 (III) 中の n が 0 であり、R が炭素数 4 ~ 8 のアルキル基である請求項

2、3、4、5、6、7または8記載の製法（請求項10）、
 オレフィン系モノマーが炭素数2～20の α -オレフィンである請求項1、2、
 3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法（請求項11）、
 オレフィン系モノマーが炭素数2～10の α -オレフィンである請求項1、2、
 3、4、5、6、7、8、9または10記載の製法（請求項12）、
 オレフィン系モノマーが炭素数3～6の α -オレフィンである請求項1、2、3
 、4、5、6、7、8、9または10記載の製法（請求項13）、および
 重合体が析出しない範囲で重合を行なう請求項1、2、3、4、5、6、7、8
 、9、10、11、12または13記載の製法（請求項14）
 に関する。

【0018】

なお、オレフィン系モノマーの重合には単独重合だけではなく、オレフィン系
 モノマー同士の共重合も含める。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明では、

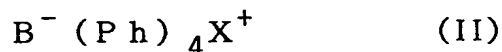
(A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化
 合物、

(B) (B-1) 一般式 (I) :



(式中、Phは置換されていてもよいフェニル基)で表わされるボラン化合物ま
 たは

(B-2) 一般式 (II) :



(式中、Phは前記と同じ、 X^+ は陽イオン基)で表わされるボレート化合物、

(D) チタン含有化合物および

場合により使用される (C) 一般式 (III) :



(式中、Rは炭素数4～20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、

トリアルキルシロキシ基、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基またはトリアルキルシリル基、 n は0、1または2）で表わされるアルミニウム化合物からなる触媒を用いてオレフィン系モノマーを重合させてオレフィン系リビング重合体が製造される。

【0020】

前記オレフィン系モノマーとしては、炭素数2～20、さらには2～10、とくには3～6のものが使用され、 α -オレフィンが好ましい。

【0021】

前記オレフィン系モノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの鎖状 α -オレフィン、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエンなどの鎖状ジエン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、シクロテトラデセン、シクロエイコセン、3-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、5,6-ジメチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネンなどの環状オレフィンまたは環状ジエンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合には、各モノマーはランダム重合していてもよくブロック重合していてもよい。前記モノマーのうちでは、エチレン、プロピレン

、ブテン、ヘキセン、オクテン、シクロペンテン、ノルボルネンが工業的に入手しやすく安価である点から好ましい。α-オレフィンという点からは、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテンが好ましく、とくにプロピレン、ブテン、ヘキセンが好ましい。

【0022】

前記(A)成分、(B)成分、(D)成分および場合により(C)成分からなる触媒は、比較的安定な触媒であり、炭素数2~20のオレフィン系モノマー、とくにプロピレンのリビング重合、場合により立体規則性リビング重合の触媒となる。

【0023】

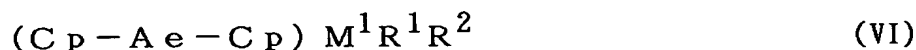
前記1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物(A)(以下、Zr含有化合物(A)ともいう)としては、一般式(IV)：



一般式(V)：



一般式(VI)：



(式(IV)、(V)、(VI)中、 M^1 はZr原子、 C_p は置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれσ結合性の配位子、キレート性の配位子、Aは共有結合性の2価の基、eは1~3の整数、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれらの2つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい、一般式(V)および(VI)において、2つの C_p は同一であってもよく、互いに異なっていてもよい)

で示される化合物またはこれらの誘導体が好適に使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは、2個のシクロペンタジエニル骨格を有する、一般式(V)、(VI)で示される化合物が好ましい。

【0024】

前記置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格としては、シクロペンタ

ジエニル基、置換シクロペンタジエニル基の他に、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基、置換フルオレニル基があげられる。前記置換されていてもよいシクロペンタジエニル骨格が置換基を有する場合の置換基としては、炭素数1～20の炭化水素基、たとえばアルキル基が好ましい。

【0025】

前記置換シクロペンタジエニル基としては、たとえばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、エチルメチルシクロペンタジエニル基、テトラエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、プロピルメチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ブチルメチルシクロペンタジエニル基、*n*-ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、シクロヘキシルシクロペンタジエニル基、シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ジフェニルシクロペンタジエニル基、ペンタ（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル基、トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル基、トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル基、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル基などがあげられる。

【0026】

前記σ結合性の配位子としては、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノルボルニル基などの炭素数1～20の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基などの炭素数1～20のアルコキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基などの炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基；アリル基、置換アリル基；ト

リメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ（ジメチルシリル）シリル基、（トリメチルシリル）メチル基などのケイ素原子を含む置換基などがあげられる。後述するアルミニウム化合物（C）を用いない場合には、前記水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基のうちの少なくとも1つを含む必要がある。

【0027】

前記キレート性の配位子としては、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基などがあげられる。

【0028】

また、一般式（VI）中のAで示される共有結合性の2価の基としては、たとえばメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、シクロブチリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、ジメチルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、フェニル（メチル）メチレン基、フェニル（メチル）シリレン基、ジフェニルメチレン基、ジフェニルシリレン基などがあげられる。たとえばeが2の場合、2個のAにより2カ所で2つのC_pが結合している。Aは同じでなくてよい。

【0029】

前記一般式（VI）で示される架橋ジシクロペンタジエニル化合物が、C₁対称性、C₂対称性またはC_s対称性を有する化合物の場合には、立体規則性の高いリビング重合体を得ることができる。

【0030】

一般式（IV）～（VI）で表わされるZr含有化合物（A）の具体例としては、たとえば下記のものなどがあげられる。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた2個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2個の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすいという点

から好ましい。

【 0 0 3 1 】

一般式 (IV) で表わされる化合物としては、たとえば (シクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジメチル (メトキシ) ジルコニウム、シクロペンタジエニルメチルジクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル) ジメチル (メトキシ) ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリメトキシジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチル (メトキシ) ジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリエチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリプロピルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリネオペンチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリ (ジフェニルメチル) ジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジメチルヒドリドジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリエトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリイソプロポキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) トリフェノキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジメチルイソプロポキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジフェニルイソプロポキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル) ジメトキシクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル) メトキシジクロロジ

ルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジフェノキシクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)フェノキシジクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリ(フェニルジメチルシリル)ジルコニウム、(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジメチルn-ブトキシジルコニウム、(ベンジルシクロペンタジエニル)ジm-トリルメチルジルコニウム、(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ジフェニルシクロペンタジエニル)ジノルボルニルメチルジルコニウム、(テトラエチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタトリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリネオペンチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)メチルジクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリエトキシジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェノキシジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)メトキシジクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジフェノキシクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)フェノキシジクロロジルコニウム、(インデニル)トリメチルジルコニウム、(インデニル)トリベンジルジルコニウム、(インデニル)トリクロロジルコニウム、(インデニル)トリメトキシジルコニウム、(インデニル)トリエトキシジルコニウムなどがあげられる。

【0032】

一般式(V)で表わされる化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)クロロヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロ

ペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルジルコニウム、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジm-トリルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジp-トリルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ビス (ジフェニルメチル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ジブロモジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) メチルクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) エチルクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) シクロヘキシルクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) フェニルクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ベンジルクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) メトキシクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) エトキシクロロジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) メチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリフェニルシリル) メチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリス (ジメチルシリル) シリル) メチルジルコニウム、ビス (シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (t-ブチルシクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ジルコニウム、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (シクロヘキシルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (

ジメチルシクロペンタジエニル) エトキシシクロロジルコニウム、ビス (エチルメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (プロピルメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (ブチルメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム、ビス (トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリメチルスタンニルシクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジノルボルニルジルコニウム、ビス (インデニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、ビス (インデニル) ジブロモジルコニウム、ビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ビス (フルオレニル) ジクロロジルコニウム、(プロピルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、(ペンタトリメチルシリルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウムなどがあげられる。

【0033】

一般式 (VI) で表わされる化合物としては、たとえばエチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン (シクロペンタジエ

ニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン (シクロ
 ペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロジルコニウム、[フェニル (メ
 チル) メチレン] (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジル
 コニウム、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル)
 ジメチルジルコニウム、エチレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル)
) ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン (9-フルオレニル) (シクロペ
 ンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロペンチリデン (9-フルオレニル)
) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン (9-フ
 ルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレ
 ン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメ
 チルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジ
 ルコニウム、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエ
 ニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジクロロジ
 ルコニウム、メチレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、メ
 チレンビス (シクロペンタジエニル) ジ (トリメチルシリル) ジルコニウム、メ
 チレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチ
 ルジルコニウム、メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジメチル
 ジルコニウム、エチレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、
 エチレンビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム、エチレンビス
 (シクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、エチレンビス (インデニル)
) ジフェニルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) メチルクロロジルコニ
 ウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジベンジルジルコニウム、イソ
 プロピリデン (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジクロ
 ロジルコニウム、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフ
 ルオレニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジ
 エニル) ジネオペンチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジ
 エニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (メチルシクロペンタ
 ジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (ジメチルシクロペン
 タジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (テトラヒドロイン

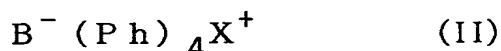
デニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジヒドリドジルコニウム、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウムなどがあげられる。これらの中でも C_1 対称、 C_2 対称、 C_s 対称のものからは、立体規則性リビング重合体を得ることができる。

【0034】

Zr 含有化合物 (A)、後述するチタン含有化合物 (D) および場合により用いられる後述するアルミニウム化合物 (C) とともに本発明に用いられる触媒を構成する (B) 成分のうちのボラン化合物 (B-1) は、前述のごとく、一般式 (I) :



(式中、Ph は置換されていてもよいフェニル基) で表わされるボラン化合物であり、ボレート化合物 (B-2) は、一般式 (II) :



(式中、Ph は前記と同じ、 X^+ は陽イオン基) で表わされるボレート化合物である。これらは組み合わせて用いてもよい。

【0035】

一般式 (I) 中の置換されていてもよいフェニル基としては、たとえばフェニル基、フェニル基に含まれる 5 個の水素原子のうちの 1~5 個が他の基、たとえばフッ素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、フッ素原子で置換された炭素数 1~20 のアルキル基などで置換された基、具体的には、モノフルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、フルオロメチルフェニル基、ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基などがあげられる。これらの

うちでは、フェニル基に含まれる 5 個の水素原子のうちの 1 ~ 5 個がフッ素原子に置換された基、とくに 5 個の水素原子がいずれもフッ素原子に置換された基であるのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

【0 0 3 6】

一般式 (I) に含まれる 3 個の置換されていてもよいフェニル基は同じ基であってもよく、異なる基であってもよいが、3 個の基にフッ素原子が合計 3 個以上、とくには 1 5 個含まれているのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

【0 0 3 7】

ボラン化合物 (B-1) の具体例としては、たとえばトリフェニルホウ素、トリス (2-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (4-フルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 5-トリフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル) ホウ素、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ素、トリス (p-トリル) ホウ素、トリス (o-トリル) ホウ素、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ホウ素などがあげられる。これらのうちでは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素が好ましい。

【0 0 3 8】

一般式 (II) 中の置換されていてもよいフェニル基は、一般式 (I) 中のものと同じであるので、説明は省略する。

【0 0 3 9】

一般式 (II) に含まれる 4 個の置換されていてもよいフェニル基は同じ基であってもよく、異なる基であってもよいが、4 個の基にフッ素原子が合計 4 個以上、とくには 2 0 個含まれているのが、工業的に入手しやすい点から好ましい。

【0 0 4 0】

一方、一般式 (II) 中に含まれる陽イオン基である X^+ としては、たとえばトリエチルアンモニウム、トリ (n-ブチル) アンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、メチルトリ (n-ブチル) アンモニウム、ベ

ンジルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム、ジメチルジフェニルアンモニウム、メチルトリフェニルアンモニウム、トリメチルアニリニウム、メチルピリジニウム、ベンジルピリジニウム、メチル（2-シアノピリジニウム）、トリメチルスルホニウム、ベンジルジメチルスルホニウム、トリフェニルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、アニリニウム、メチルアニリニウム、ジメチルアニリニウム、ジメチル（*m*-ニトロアニリニウム）、ジメチル（*p*-ブromoアニリニウム）、ピリジニウム、*p*-シアノピリジニウム、*N*-メチルピリジニウム、*N*-ベンジルピリジニウム、*o*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム、*p*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム、*p*-シアノ-*N*-ベンジルピリジニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリフェニルホスホニウム、トリチルなどがあげられる。

【0041】

一般式 (II) で表わされるボレート化合物 (B-2) の具体例としては、たとえばテトラフェニルボレートトリエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリ（*n*-ブチル）アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアンモニウム、テトラフェニルボレートテトラエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム、テトラフェニルボレートベンジルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム、テトラフェニルボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアニリニウム、テトラフェニルボレートメチルピリジニウム、テトラフェニルボレートベンジルピリジニウム、テトラフェニルボレートメチル（2-シアノピリジニウム）、テトラフェニルボレートトリメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラフェニルボレートトリチルなどのテトラフェニルボレートイオンを有する化合物、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリ（*n*-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートテトラブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（テトラエチルアンモニウム）、

テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（メチルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ベンジルトリ（*n*-ブチル）アンモニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチル（*m*-ニトロアニリニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートジメチル（*p*-ブromoアニリニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*p*-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*N*-メチルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*N*-ベンジルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*o*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*p*-シアノ-*N*-メチルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（*p*-シアノ-*N*-ベンジルピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリメチルスルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートベンジルジメチルスルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートテトラフェニルホスホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリチル、テトラキス（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレートジメチルアニリニウムなどのテトラキス（フッ素原子含有フェニル）ボレートイオンを有する化合物などがあげられる。これらのうちでは、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリチルが好ましい。

【0042】

Zr含有化合物（A）、一般式（I）または（II）で表わされるホウ素含有化合物（B）およびチタン含有化合物（D）とともに、場合により本発明に用いら

れる触媒を構成するアルミニウム化合物 (C) は、前述のごとく、一般式 (III)) :



(式中、Rは炭素数4～20の炭化水素基、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、トリアルキルシロキシ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基またはトリアルキルシリル基など、nは0、1または2) で表わされるアルミニウム化合物である。アルミニウム化合物 (C) は、いわゆるスカベンジャー (不純物捕捉剤) であり、系に不純物が含まれない場合には用いなくてもよいが、通常、用いることにより、用いない場合と比較して安定にリビング重合体を得ることができる。

【0043】

一般式 (III) に含まれるRである炭素数4～20の炭化水素基の具体例としては、たとえばn-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基などがあげられる。これらのうちでは炭素数4～8のアルキル基が工業的に入手しやすいという点から好ましい。

【0044】

一般式 (III) に含まれるRの数は1～3個であり、炭素数4～20の場合には、連鎖移動をうけにくく、リビング重合体を得られやすくなる。また、Rの数が3個、すなわちnの数が0であるのが連鎖移動をうけにくく、リビング重合体を得られやすくなるという点から好ましく、さらに3個のRが炭素数4～8のアルキル基であるのが好ましい。一般式 (III) に含まれるRの数が2個以上の場合、それらは同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

【0045】

なお、Yの数は0～2個であり、Yの具体例としては、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの炭素数1～20のアルコキシ基、トリアルキルシロキシ基 (アルキル基の炭素数1～20)、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基 (アルキル基の炭素数1～20)、トリアルキルシリル基 (アルキル基の炭素数1～20) などがあげられる。一般式 (III)

）に含まれるYの数が2個の場合、それらは同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

【0046】

アルミニウム化合物(C)の具体例としては、たとえばトリ(n-ブチル)アルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ(t-ブチル)アルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリイソペンチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム、トリ(4-メチルペンチル)アルミニウム、トリ(3-メチルペンチル)アルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリ(n-オクチル)アルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロペンチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリ環状アルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリp-トリルアルミニウム、トリm-トリルアルミニウム、トリp-エチルフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウムなどのトリ芳香族アルミニウム；ジ(n-ブチル)アルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ(t-ブチル)アルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジオクチルアルミニウムメトキシド、ジオクチルアルミニウムエトキシド、ジn-ブチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムジハライド；n-ブチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジイソブチルアルミニウムトリメチルシリルオキシド($(\text{i so-Bu})_2\text{AlOSiMe}_3$)、ジイソブチルアルミニウムトリエチルシリルオキシド($(\text{i so-Bu})_2\text{AlOSiEt}_3$)、ジイソブチルアルミニウムジ(トリメチルシリル)アミン($(\text{i so-Bu})_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$)、ジイソブチルトリメチルシリルアルミニウム($(\text{i so-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$)などがあげられる。これらのうちではトリオクチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム

が工業的に入手しやすく安価である点から好ましい。

【0047】

Zr含有化合物(A)、一般式(I)または(II)で表わされるホウ素含有化合物(B)および場合により用いられるアルミニウム化合物(C)とともに本発明に用いられる触媒を構成するチタン含有化合物(D)は、リビング重合温度を高くするために使用される。

【0048】

チタン含有化合物(D)は、チタン原子に、シクロペンタジエニル骨格、水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アリル基、置換アリル基、トリアルキルシリル基などのケイ素原子を含む置換基、ゲルマニウム原子を含む置換基、リン原子を含む置換基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオール基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基、アシルオキシ基、置換スルホナト基などの基の1種以上が結合した化合物である。これらの基は互いに架橋していてもよい。とくに、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アセチルアセトナト基、置換アセチルアセトナト基が結合した化合物が、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

【0049】

チタン含有化合物(D)が1個のシクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物の場合、収量が高く、分子量が大きくなる傾向があるという点から好ましい。

【0050】

チタン含有化合物(D)のうちのシクロペンタジエニル骨格を含有しないものの具体例としては、たとえばテトラメチルチタニウム、テトラネオペンチルチタニウム、テトラノルボルニルチタニウム、ジノルボルニルジメチルチタニウム、テトラベンジルチタニウム、トリベンジルヒドリドチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラブトキシチタニウム、テトラクロロチタニウム、テトラブロモチタニウム、ブトキシトリクロロチタニウム、ジ

メトキシジ(ベンズヒドリル)チタニウム、ブトキシトリス((トリメチルシリル)メチル)チタニウム、ジフェノキシビス(トリメチルシリル)チタニウム、(トリ-*t*-ブチルシロキシ)トリメチルチタニウム、ビス(2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジメチルチタニウム、ビス(2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ジクロロチタニウム、ビス(2, 6-ジイソプロピル-4-メチルフェノキシ)ジベンジルチタニウム、ビス(2, 4, 6-トリメチルフェノキシ)ジベンジルチタニウム、チタニウムビス(アセチルアセトナート)、チタニウムテトラ(アセチルアセトナート)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジメトキシシチタニウム、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジイソプロポキシチタニウム、テトラキス(ジメチルアミノ)チタニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)チタニウム、 $(Me_2N)_2TiCl_2$ などがあげられる。また、シクロペンタジエニル骨格を有するチタン含有化合物の具体例としては、一般式(IV)、(V)、(VI)の具体例中のZrをTiにかえたものの他に、ビスシクロペンタジエニルクロロチタニウム、ビスシクロペンタジエニルメチルチタニウム、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルクロロチタニウム、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタニウムなどの3価のチタン化合物、あるいは1個のシクロペンタジエニル骨格を有しかつ架橋しているチタン化合物、たとえば(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジエチルチタニウム、(ジメチルシリル)-*t*-ブチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)-*t*-ブチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジフェニルチタニウム、(ジメチルシリル)トリメチルシリルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニルフェニルアミドジトリルチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル)テトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルジリル)フルオ

レニル-シクロヘキシルアミドジメチルチタニウム、(ジフェニルゲルミル) インデニル- ϵ -ブチルホスフィドジヒドリドチタニウム、(メチルフェニルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(ジメチルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニル-p-n-ブチルフェニルアミドジヒドリドチタニウム、(ジメチルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニル-p-n-ブチルフェニルアミドジ(トリメチルシリル) チタニウム、(エチレン) テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジクロロチタニウム、(エチレン) テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジメチルチタニウム、(エチレン) テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジ(メチルベンジル) チタニウム、(エチレン) テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジクロロチタニウム、(エチレン) テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジネオペンチルチタニウム、(エチレン) テトラメチルシクロペンタジエニルメチルアミドジ(ベンズヒドリル) チタニウム、(メチレン) テトラメチルシクロペンタジエニルエチルアミドジクロロチタニウム、(メチレン) テトラメチルシクロペンタジエニルエチルアミドジフェニルチタニウム、(ジベンジルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニル- ϵ -ブチルアミドジベンジルチタニウム、(ジメチルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニルベンジルアミドジクロロチタニウム、(ジメチルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニルベンジルアミドジ(トリメチルシリル) チタニウム、(ジメチルシリル) テトラメチルシクロペンタジエニルフェニルホスフィドジベンジルチタニウム、 $[tBuNSiMe_2Flu]TiMe_2$ などがあげられる。これらのうちでは、シクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基から選ばれた1個の配位子と、塩素原子、メチル基から選ばれた2~3個の配位子をともに有するものが、工業的に入手しやすいという点から好ましい。

【0051】

本発明に用いられるZr含有化合物(A) (以下、化合物(A)ともいう)、

ホウ素含有化合物 (B) (以下、化合物 (B) ともいう)、チタン含有化合物 (D) (以下、化合物 (D) ともいう) および場合により使用されるアルミニウム化合物 (C) (以下、化合物 (C) ともいう) からなる触媒は、化合物 (A)、化合物 (B)、化合物 (D) および場合により化合物 (C) を所定の割合で混合し、反応させることにより得ることができる。

【0052】

このとき使用する化合物 (A) および化合物 (D) のうちの少なくとも一方がアルキル基 (好ましくはメチル基) を含有する化合物であるのが、リビング重合体を得られやすくなるという点から好ましい。

【0053】

得られた触媒はそのまま使用してもよく、分離、洗浄して使用してもよい。重合系内で触媒を製造し、そのまま使用するのが簡便である点から好ましい。

【0054】

前記触媒を製造する際の化合物 (A) と化合物 (B) の使用割合としては、化合物 (A) / 化合物 (B) がモル比で $1/0.1 \sim 1/100$ 、さらには $1/1 \sim 1/5$ であるのが、目的とする触媒が効率よく得られる点から好ましい。前記割合が大きすぎると、触媒の生成率が低くなる傾向が生じ、逆に小さすぎると不必要な化合物 (B) の使用は不経済となる。

【0055】

また、化合物 (A) と化合物 (C) の使用割合としては、化合物 (A) / 化合物 (C) がモル比で $1/0 \sim 1/1000$ 、さらには $1/10 \sim 1/500$ であるのが系に不純物が存在する場合に捕捉されやすくなる点から好ましい。化合物 (A) に対する化合物 (C) の割合が少なすぎると、系に不純物が存在する場合には捕捉されにくくなり、多くなりすぎると、化合物 (C) 由来物を重合体から除去しにくくなる。

【0056】

さらに、化合物 (A) と化合物 (D) の使用割合としては、化合物 (A) / 化合物 (D) がモル比で $1/0.5 \sim 1/1.5$ 、さらには $1/0.75 \sim 1/1.25$ であるのが、(A) と (D) と (B) が $1:1:1$ で相互作用しやすくな

り、リビング重合しやすくなるという点から好ましい。化合物(A)に対する化合物(D)の割合が少なすぎても多すぎても、(A)と(D)と(B)が1:1:1で相互作用しにくくなる。

【0057】

化合物(A)、化合物(B)、化合物(D)および場合により化合物(C)を混合し、反応させる際の条件としては、 -100°C ～室温、さらには -100°C ～ -20°C 、不活性気体雰囲気下、後述する重合溶媒などの溶媒中で反応させることにより行なうのが、反応プロセスから重合プロセスに移行しやすい点から好ましい。

【0058】

本発明に用いられる好ましい触媒の具体例としては、たとえば後述する実施例に記載の触媒などがあげられる。

【0059】

このようにして調製された触媒の存在下、 -20°C ～ -100°C 、さらには -30°C ～ -80°C 、ことには -40°C ～ -60°C 、とくには -40°C 以下 -60°C をこえる温度でオレフィン系モノマーを重合させることにより、分子量分布(M_w/M_n)が1～1.3、さらには1～1.2のオレフィン系リビング重合体(リビング重合体が混合物の場合があるので、トータルの分子量は1.3をこえる場合がある)を製造することができる。前記温度が高すぎると、連鎖移動反応が無視できなくなり、リビング重合体を得られにくくなる。前記温度が低すぎると、リビング重合速度が遅くなる。

【0060】

前記触媒の使用量としては、オレフィン系モノマー/触媒(化合物(B)の量になる)がモル比で $10^1 \sim 10^9$ 、さらには $10^2 \sim 10^7$ 、とくには $10^3 \sim 10^5$ とするのが好ましい。前記モル比率が小さすぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

【0061】

前記触媒は重合溶媒を用いる場合、重合溶媒に予め加えておいてもよく、重合

系内にあとから加えてもよい。

【0062】

前記重合溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマー、2置換オレフィン、3置換オレフィン、4置換オレフィンなどを溶媒として用いてもよい。

【0063】

他の重合条件には、とくに限定はなく、当業者であれば適宜好ましい条件を選択することができるが、重合時間は通常10分～100時間、反応圧力は常圧～ $100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。

【0064】

このようにして、GPCによる数平均分子量100～2000000、さらには500～2000000、ことには1000～1000000、とくには2000～500000、分子量分布1.3以下、さらには1.2以下のオレフィン系リビング重合体（リビング重合体が混合物の場合があるので、トータルの分子量分布は1.3をこえる場合がある）が製造される。なお、前記数平均分子量および分子量分布は、リビング重合体を塩酸性メタノールなどで後処理して重合触媒をはずしたもについての値である。

【0065】

なお、重合中に重合体が析出しない場合の分子量は500～2000000、さらには1000～1000000、ことには2000～500000が好ましく、通常はこの条件になるが、エチレンやプロピレン（立体規則性重合時）や環状オレフィンなどの単独重合では、重合体が結晶化しやすい場合があり、そのような場合には重合中に重合体が析出し、分子量分布が広がり、収量や分子量が時間に対して直線的に増加しにくくなる傾向がある。重合中に重合体が析出しやすい場合、重合体を析出しにくく、分子量分布を狭く、収量や分子量を時間に対し

て直線的に増加しやすくする分子量としては、3000以下、好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下、最も好ましくは500以下である。重合体であるため、分子量は通常100以上である。重合中に結晶化や析出をしにくくするために、これらのモノマーを共重合させることも好ましい。

【0066】

製造されたリビング重合体の評価は、一般に時間の増加に伴い、重合体収量・数平均分子量 (M_n) が比例的に増加し、しかも分子量分布が広がらないことなどに基つき行なわれる。なお、リビング重合体の混合物が得られる場合、重合中に重合体が析出する場合などには、前記評価にあてはまらないことがある。この場合には、たとえば得られた二峰性のGPC曲線を2つのガウス曲線により近似し、ピークを分離するなどの方法で評価すればよい。

【0067】

前記のリビング重合体は、一酸化炭素などの適当な反応性を有する試薬と接触させることにより、分子末端にZrをもたないいわゆる末端官能化重合体にすることができる。また、ブロックコポリマーに変換する場合には、適当な異種モノマーと接触させて多段階重合を行なうことにより、高収率でブロックコポリマーを得ることができる。

【0068】

【実施例】

つぎに、本発明の製法を実施例および比較例に基づいてより具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0069】

実施例 1～3

充分乾燥させた100mlのオートクレープに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ(n-オクチル)アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。[tBuNSiMe₂Flu]TiMe₂ 0.04mmol、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムヒドリドクロリド0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、実施例1の場合は2時間、実施

例 2 の場合は 4 時間、実施例 3 の場合は 9 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1 0 0 0 m l に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【 0 0 7 0 】

ポリマーの収量は、実施例 1 の場合は 1 3 . 3 m g、実施例 2 の場合は 2 1 . 6 m g、実施例 3 の場合は 9 0 . 4 m g であった。

【 0 0 7 1 】

G P C 曲線は二峰性を示し、ピークを分離したところ、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、実施例 1 の場合は 5 9 0 0 / 1 3 0 0、1 . 1 2 / 1 . 1 4、実施例 2 の場合は 9 7 0 0 / 2 2 0 0、1 . 1 4 / 1 . 0 7、実施例 3 の場合は 1 9 8 0 0 / 3 9 0 0、1 . 2 5 / 1 . 0 9 であった。

【 0 0 7 2 】

^{13}C -NMR によると、実施例 3 のポリマーは、 $m/r = 0 . 3 8 / 0 . 6 2$ のダイアドを有するポリマーであった。後述する比較例 1 のジルコニウム由来のポリマーは、 $m/r = 0 . 6 2 / 0 . 3 8$ のダイアドを有し、後述する比較例 3 のチタン由来のポリマーは、 $m/r = 0 . 2 4 / 0 . 7 6$ のダイアドを有していることから、実施例 3 のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー 3 7 % と、チタン由来のポリマー 6 3 % の混合物であると計算された。

【 0 0 7 3 】

また、実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 の M_n の比較から、ジルコニウム由来のポリマーは高分子量側のポリマーであり、チタン由来のポリマーは低分子量側のポリマーであることもわかった。

【 0 0 7 4 】

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ (図 1)、いずれの場合も数平均分子量、収量とともに、時間に対して直線的に増大していることから、いずれのポリマーもリビングポリマーであることがわかった。

【 0 0 7 5 】

比較例 1 ~ 2

充分乾燥させた 1 0 0 m l のオートクレープに、乾燥トルエン 9 m l、共溶媒

として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ (n-オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、-50℃ に冷却した。トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムヒドライドクロリド 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、比較例 1 の場合は 4 時間、比較例 2 の場合は 8 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0076】

ポリマーの収量は、比較例 1 の場合は 1270 mg、比較例 2 の場合は 2500 mg であった。

【0077】

GPC によると、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、比較例 1 の場合は 248000、1.73、比較例 2 の場合は 240000、2.0 であった。

【0078】

^{13}C -NMR によると、アイソリッチのポリマー (比較例 1、 $m/r = 0.62/0.38$) であった。

【0079】

比較例 3

充分乾燥させた 1000 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ (n-オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、-50℃ に冷却した。[tBuNSiMe₂Flu]TiMe₂ 0.04 mmol、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、4 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0080】

ポリマーの収量は、14.3 mg であった。

【0081】

GPCによると、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、2200、1.15であった。この条件では、リビングポリマーが生成することが既に報告されている。

【0082】

^{13}C -NMRによると、シンジオリッチのポリマー ($m/r=0.24/0.76$) であった。

【0083】

実施例4～5

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ (n -オクチル) アルミニウム0.8mmolを添加し、 -50°C に冷却した。 $[\text{tBuNSiMe}_2\text{Flu}]\text{TiMe}_2$ 0.04mmol、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、実施例4の場合は4時間、実施例5の場合は12時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0084】

ポリマーの収量は、実施例4の場合は62.3mg、実施例5の場合は187mgであった。

【0085】

GPC曲線は単峰性を示し、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、実施例4の場合は2600、1.28、実施例5の場合は9900、1.30であった。

【0086】

^{13}C -NMRによると、実施例4のポリマーは、 $m/r=0.555/0.445$ のダイアドを有するポリマーであった。同様に、実施例4のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー83%とチタン由来のポリマー27%の混合物であると計算された。

【0087】

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ（図2）、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

【0088】

比較例4～5

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ（n-オクチル）アルミニウム0.8mmolを添加し、-50℃に冷却した。トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、比較例4の場合は4時間、比較例5の場合は8時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0089】

ポリマーの収量は、比較例4の場合は3290mg、比較例5の場合は3300mgであった。

【0090】

GPCによると、数平均分子量（ M_n ）、分子量分布（ M_w/M_n ）は、比較例4の場合は28200、1.87、比較例5の場合は28000、2.0であった。

【0091】

実施例6～7

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルにかえたほかは、実施例4、5と同様にしてポリマーを得た。

【0092】

それぞれの重合時間は4時間および7.5時間、収量は193mgおよび434mg、 M_n は12900および20900、 M_w/M_n は1.51および1.41であった。

【0093】

^{13}C -NMRによると、実施例6のポリマーは、 $m/r = 0.58/0.42$ のダイアドを有するポリマーであった。同様に、実施例6のポリマーは、ジルコニウム由来のポリマー90%とチタン由来のポリマー10%の混合物であると計算された。

【0094】

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ（図3）、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

【0095】

比較例6～7

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドをビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルにかえたほかは、比較例4、5と同様にしてポリマーを得た。

【0096】

それぞれの重合時間は4時間および8時間、収量は273mgおよび422mg、 M_n は11200および12500、 M_w/M_n は1.55および1.69であった。

【0097】

実施例8～10

充分乾燥させた100mlのオートクレーブに、乾燥トルエン9ml、共溶媒として乾燥2-メチル-1-ペンテン7ml、トリ（*n*-オクチル）アルミニウム0.8mmolを添加し、 -50°C に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド0.04mmol、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素0.04mmol、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル0.04mmol、プロピレン83mmolを加え、実施例8の場合は7時間、実施例9の場合は15時間、実施例10の場合は26時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール1000mlに注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0098】

ポリマーの収量は、実施例 8 の場合は 95.4 mg、実施例 9 の場合は 273 mg、実施例 10 の場合は 526 mg であった。

【0099】

GPCによると、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、実施例 8 の場合は 3700、1.29、実施例 9 の場合は 8400、1.38、実施例 10 の場合は 17600、1.41 であった。

【0100】

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ (図 4)、数平均分子量、収量ともに時間に対して直線的に増大していることから、これらのポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。

【0101】

なお、分子量分布は、比較例 6、7、8、9 より狭くなっているが、1.3 より若干広い。これは、実施例 1~7 と同様、リビングポリマーの混合物であるためと推定される。

【0102】

比較例 8~9

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ (n -オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、 -50°C に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド 0.04 mmol、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、比較例 8 の場合は 6 時間、比較例 9 の場合は 14 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、真空乾燥して、ポリマーを得た。

【0103】

ポリマーの収量は、比較例 8 の場合は 36.1 mg、比較例 9 の場合は 70.0 mg であった。

【0104】

GPCによると、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、比較

例 8 の場合は 3400、1.54、比較例 9 の場合は 3400、2.04 であった。

【0105】

実施例 11～13

充分乾燥させた 100 ml のオートクレーブに、乾燥トルエン 9 ml、共溶媒として乾燥 2-メチル-1-ペンテン 7 ml、トリ (n-オクチル) アルミニウム 0.8 mmol を添加し、-50℃ に冷却した。ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル 0.04 mmol、トリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素 0.04 mmol、 $[(Ph_2C)CpFlu]ZrCl_2$ 0.04 mmol、プロピレン 83 mmol を加え、実施例 11 の場合は 6 時間、実施例 12 の場合は 12 時間、実施例 13 の場合は 18 時間重合させた。重合後、塩酸性メタノール 1000 ml に注いで重合を停止させ、析出物を濾別、さらに、トルエン不溶分を分別、真空乾燥して、ポリマーを得た。トルエン不溶分であることから、本ポリマーは、 $[(Ph_2C)CpFlu]ZrCl_2$ 由来の高結晶性ポリマーと考えられる。

【0106】

ポリマーの収量は、実施例 11 の場合は 5.3 mg、実施例 12 の場合は 8.0 mg、実施例 13 の場合は 11.1 mg であった。

【0107】

GPC によると、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、実施例 11 の場合は 9800、1.37、実施例 12 の場合は 14000、1.53、実施例 13 の場合は 17100、1.58 であった。分子量分布が広いのは、高結晶性ポリマーが重合中に析出し、系が不均一になるためであると考えられる。

【0108】

時間に対して数平均分子量、収量をプロットしたところ (図 5)、数平均分子量、収量ともに時間に対して増大していることから、ジルコニウム由来のポリマーは、リビングポリマーであることがわかった。増大が直線的でないのは、高結晶性ポリマーが重合中に析出し、系が不均一になるためであると考えられる。

【 0 1 0 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、化合物（A）、化合物（B）、化合物（D）および場合により使用される化合物（C）からなる触媒を用いて従来より高温で炭素数 2 ～ 2 0 のオレフィン系モノマーを重合させることにより、ポリオレフィン系リビング重合体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 ～ 3 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

【図 2】

実施例 4 ～ 5 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

【図 3】

実施例 6 ～ 7 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

【図 4】

実施例 8 ～ 1 0 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

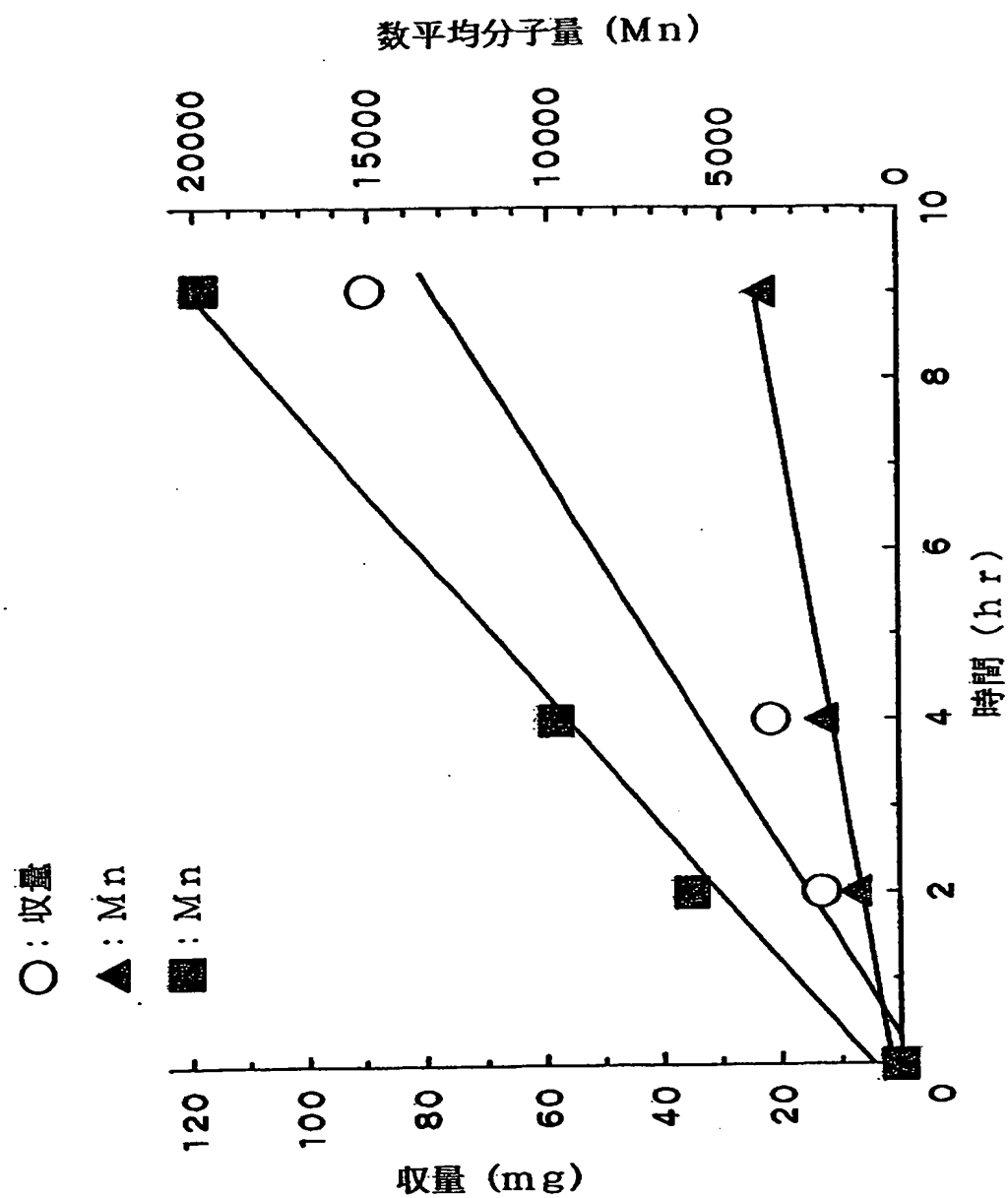
【図 5】

実施例 1 1 ～ 1 3 で製造したリビング重合体の収量および数平均分子量と反応時間との関係を示すグラフである。

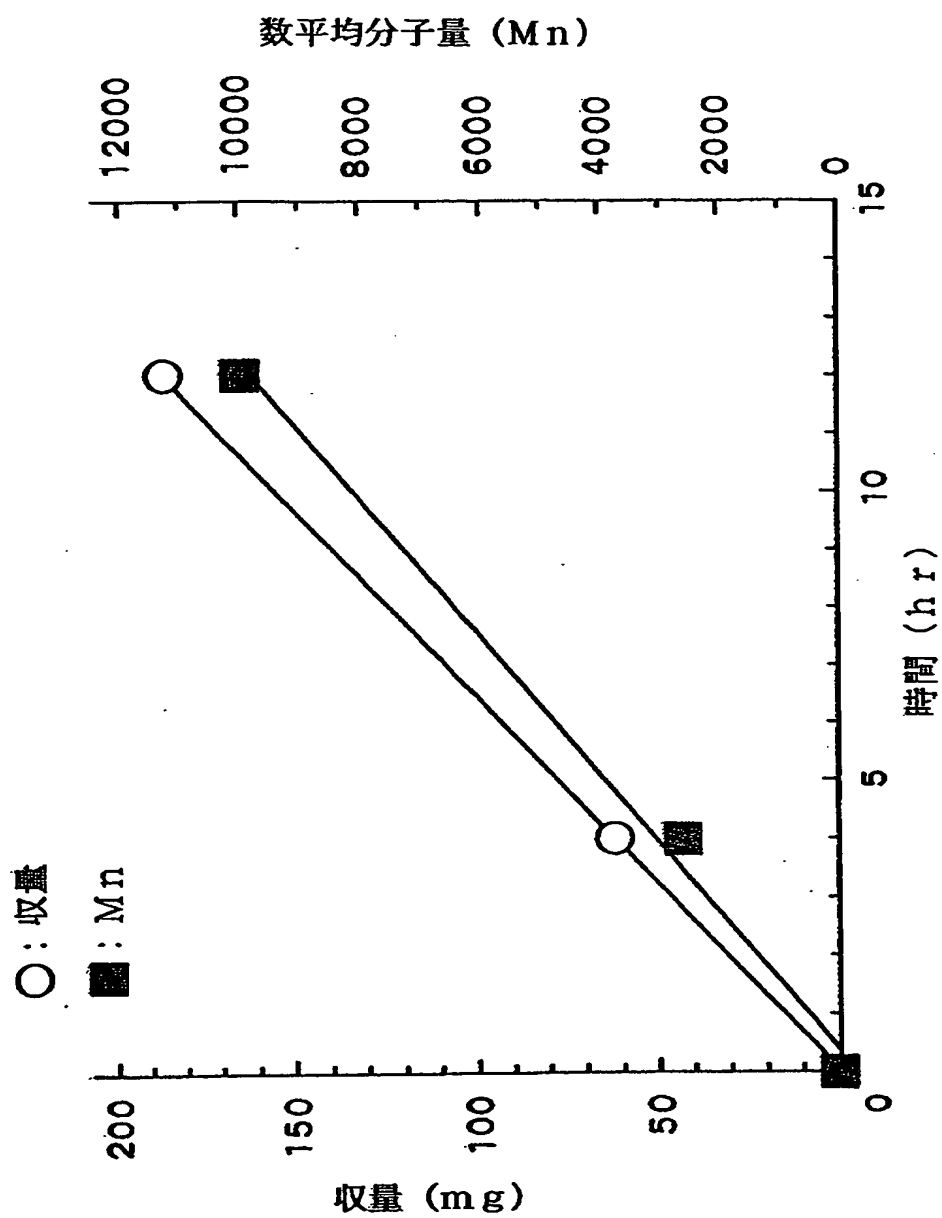
【書類名】

図面

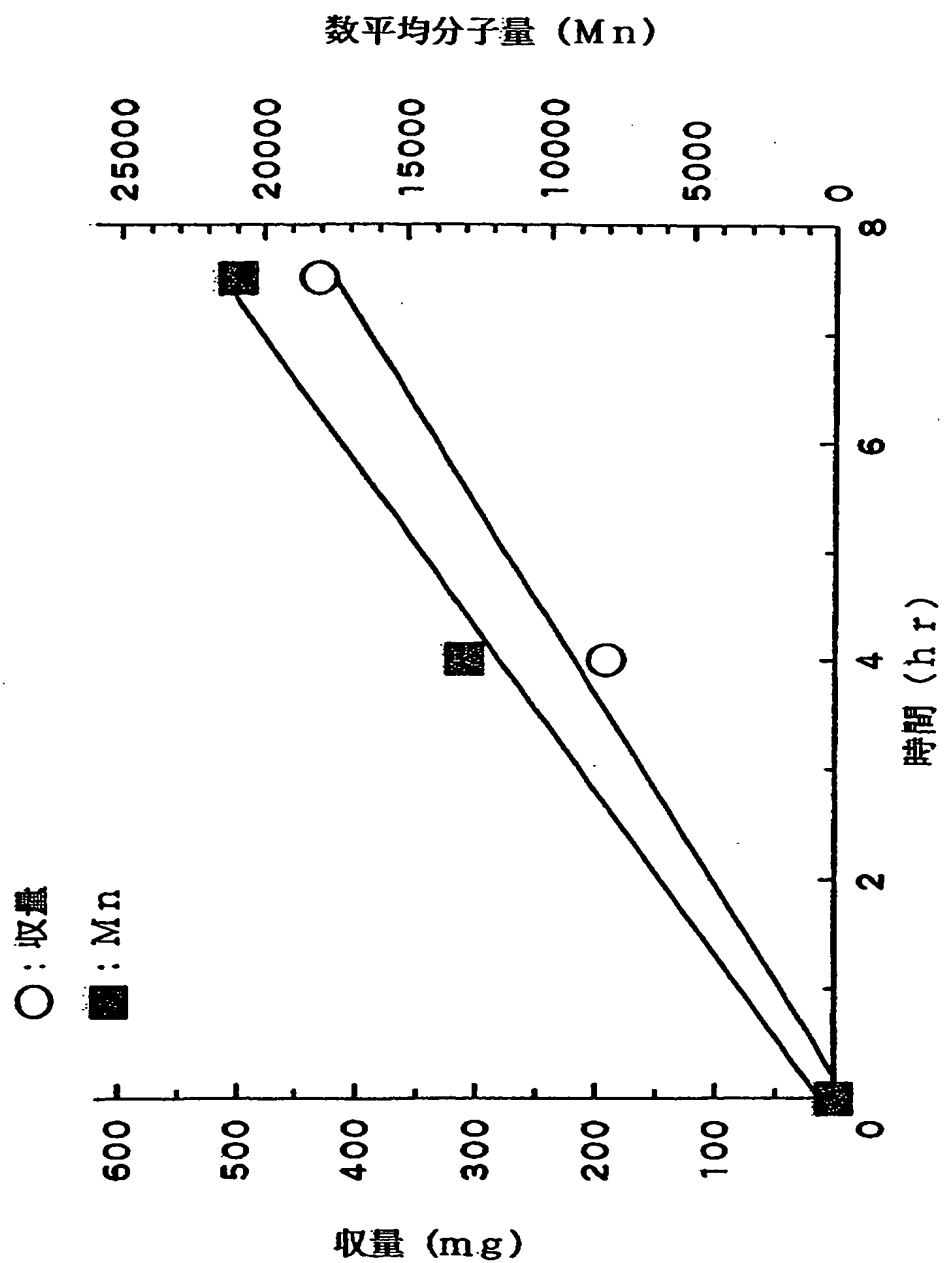
【図 1】



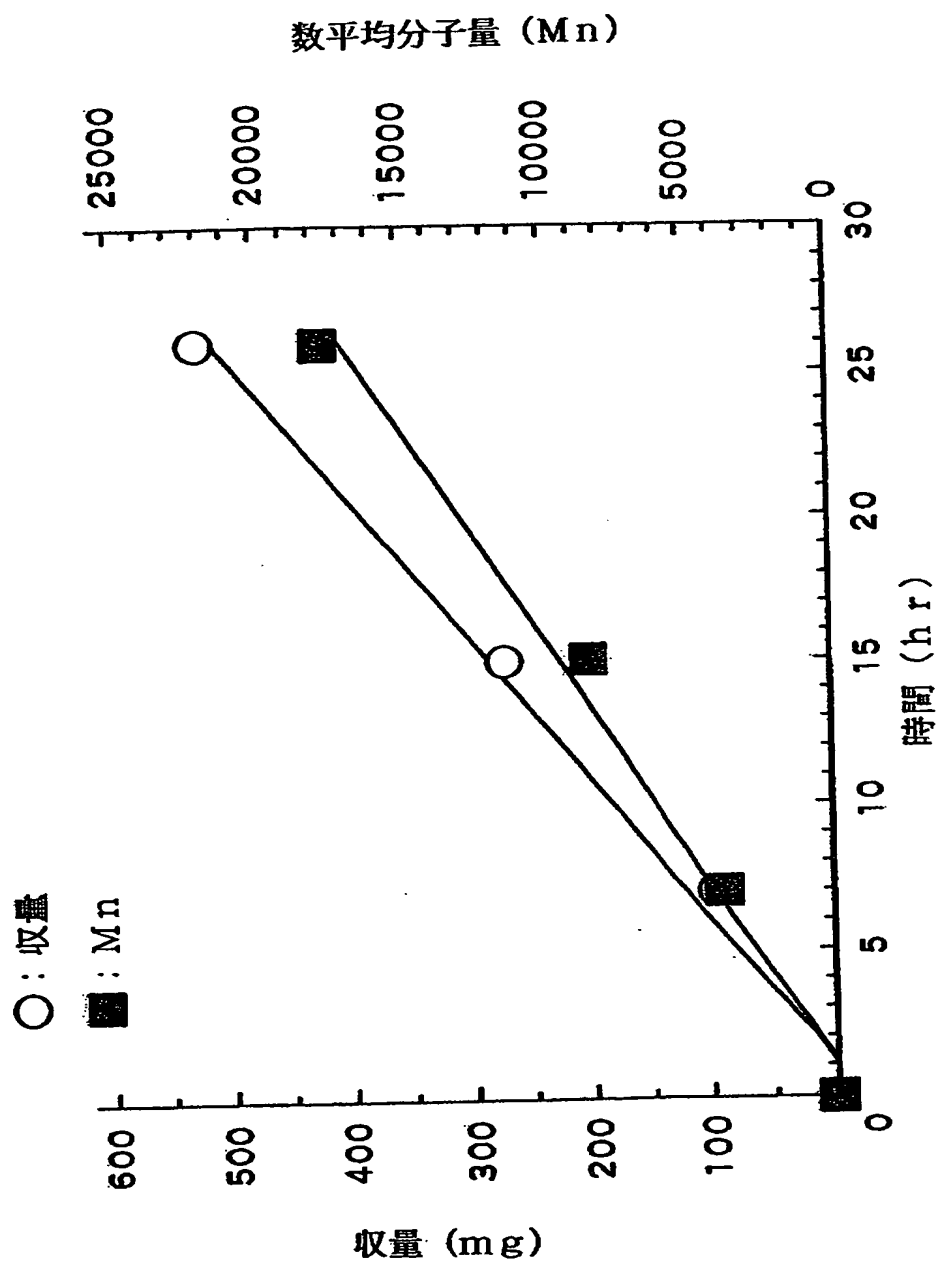
【図2】



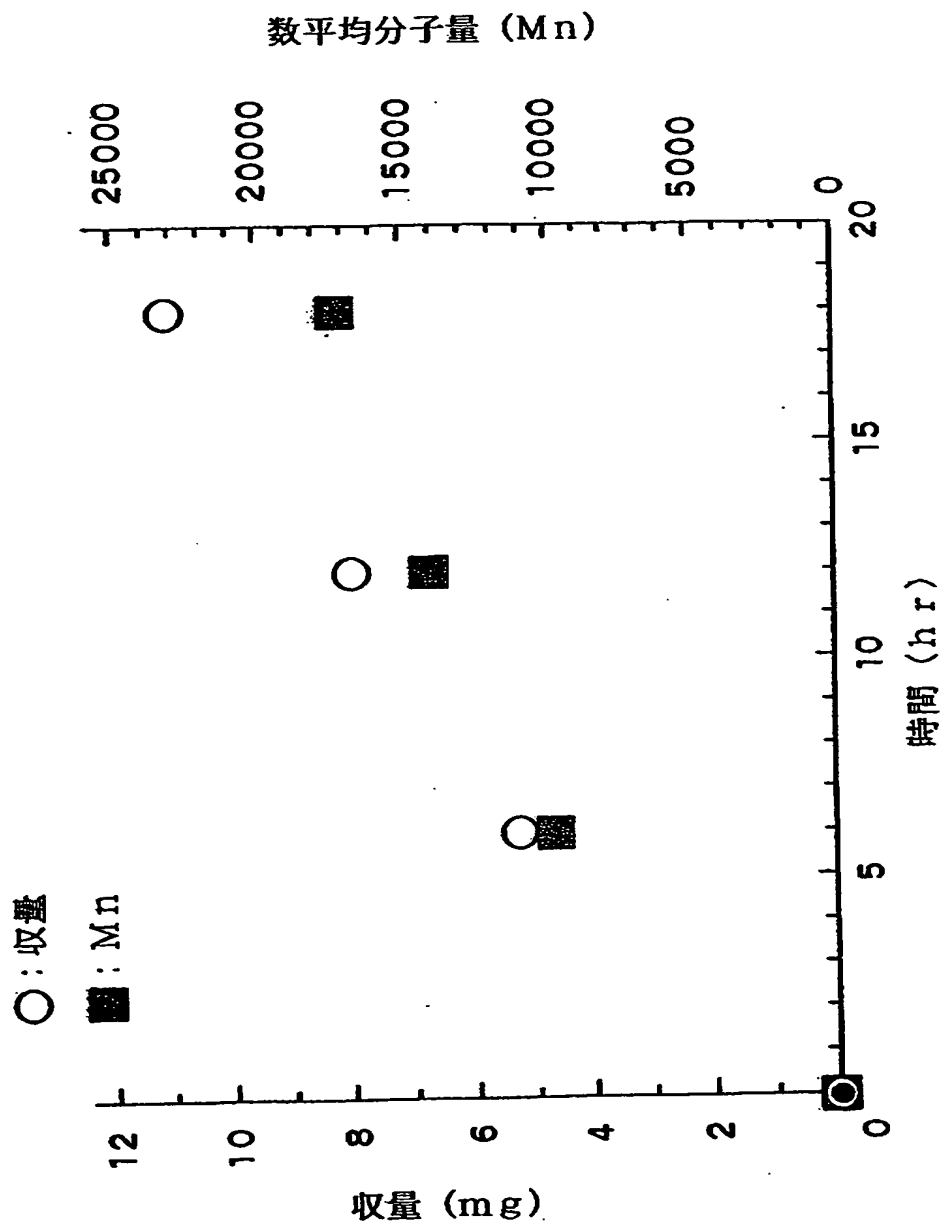
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 末端官能化ポリマーやブロックコポリマーに変換し得るオレフィン系リビング重合体を製造する。

【解決手段】 (A) 1個または2個のシクロペンタジエニル骨格を有するジルコニウム含有化合物、(B) トリフェニルホウ素系化合物またはテトラフェニルホウ素塩系化合物、場合により(C) 特定のモノ、ジまたはトリアルキルアルミニウム系化合物および(D) チタン含有化合物からなる触媒を用いて従来より高温の $-20 \sim -100^{\circ}\text{C}$ で炭素数2~20のオレフィン系モノマーを重合させてオレフィン系リビング重合体を製造する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第261950号
受付番号	59900900005
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成12年 1月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	工業技術院長

【特許出願人】

【識別番号】	597071652
【住所又は居所】	東京都台東区柳橋2丁目22番13号
【氏名又は名称】	財団法人 化学技術戦略推進機構

【指定代理人】

【識別番号】	220000390
【住所又は居所】	茨城県つくば市東1-1
【氏名又は名称】	工業技術院物質工学工業技術研究所長

【代理人】

【識別番号】	100065226
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NS ビル 朝日奈特許事務所
【氏名又は名称】	朝日奈 宗太

【復代理人】

【識別番号】	100065226
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NS ビル 朝日奈特許事務所
【氏名又は名称】	朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】	100098257
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2-2-22 NSビル 7階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】	佐木 啓二
----------	-------

【選任した復代理人】

次頁有

認定・付加情報（続き）

【識別番号】	100098257
【住所又は居所】	大阪府大阪市中心区谷町 2 - 2 - 2 2 N S ビル 7 階 朝日奈特許事務所
【氏名又は名称】	佐木 啓二

【書類名】 手続補正書
 【整理番号】 KEN-3847
 【提出日】 平成11年10月29日
 【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿
 【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第261950号

【補正をする者】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【補正をする者】

【識別番号】 597071652

【氏名又は名称】 財団法人化学技術戦略推進機構

【復代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長の復代理人

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【代理関係の特記事項】 特許出願人 財団法人 化学技術戦略推進機構の
 代理人

【発送番号】 066810

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 持分契約書

【補正方法】 追加

【補正の内容】

【提出物件の目録】

【物件名】 持分契約書 1

29920600277


持 分 契 約 書

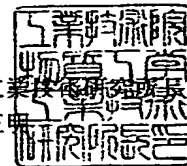
平成 11 年 10 月 1 日

事件の表示 平成 11 年 9 月 16 日付特許願 特願平 11-261950
整理番号 KEN-3847
(発明の名称: オレフィン系リビング重合体の製法)

上記発明の特許を受ける権利の持分を甲 34%、乙 66%と定めたことに
相違ありません。

(甲) 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号
通商産業省工業技術院長 梶村 皓二

指定代理人
茨城県つくば市東一丁目 1 番
通商産業省工業技術院 物質工学工業技術研究所長
久保田 正明



(乙) 東京都台東区柳橋一丁目 22 番 13 号
財団法人 日本技術戦略推進機構
理事長 赤池



工業技術院職務発明規程・工業技術院共同研究規程等により、持分の決定
は工業技術院長に代わり指定代理人である各研究所長が行う旨規程している。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第261950号
受付番号	29920600277
書類名	手続補正書
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成12年 1月12日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	工業技術院長

【補正をする者】

【識別番号】	597071652
【住所又は居所】	東京都台東区柳橋2丁目22番13号
【氏名又は名称】	財団法人 化学技術戦略推進機構

【復代理人】

申請人	
【識別番号】	100065226
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NS ビル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】	朝日奈 宗太
----------	--------

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100065226
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NS ビル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】	朝日奈 宗太
----------	--------

【提出された物件の記事】

【提出物件名】	持分契約書 1
---------	---------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日 1990年 9月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

氏 名 工業技術院長

特平 11-261950

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597071652]

1. 変更年月日	1998年 3月26日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都台東区柳橋2丁目22番13号
氏 名	財団法人 化学技術戦略推進機構